

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 35 16920 A1**

⑤① Int. Cl. 4:
C03C 14/00
C 03 B 19/00

⑳ Aktenzeichen: P 35 16 920.6
㉔ Anmeldetag: 10. 5. 85
㉕ Offenlegungstag: 7. 11. 85

Asiordeneigentum

DE 35 16920 A1

BEST AVAILABLE COPY

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑦① Anmelder:
Roeder, Erwin, Prof. Dr.-Ing., 6750 Kaiserslautern,
DE; Semar, Wolfgang, Dipl.-Ing., 6707 Schifferstadt,
DE

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von faserverstärkten Stangen, Profilen oder dgl. aus anorganischen Gläsern und aus Gläsern, die in eine Glaskeramik überführt werden können, deren Kernzone unidirektional mit kontinuierlichen Fasern verstärkt ist, durch die Anwendung eines kombinierten Strangpreß- und Durchziehverfahrens

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von faserverstärkten Stangen, Profilen oder dgl. aus anorganischen Gläsern und aus Gläsern, die in eine Glaskeramik überführt werden können, deren Kernzone unidirektional mit kontinuierlichen Fasern verstärkt ist, durch die Anwendung eines kombinierten Strangpreß- und Durchziehverfahrens.

Die Tendenz moderner technischer Systeme hin zu immer höheren Einsatztemperaturen, geringerer Dichte und guten mechanischen Eigenschaften und der gleichzeitigen Forderung nach niedrigen Werkstoffkosten erfordert den Einsatz von Gläsern, Glaskeramiken und Keramiken als Matrixmaterial in faserverstärkten Verbundkörpern und damit die Entwicklung neuer Fertigungsverfahren zur kontinuierlichen bzw. quasikontinuierlichen Herstellung entsprechender Halbzeuge. Das einzige bisher bekannte Verfahren zur Erzeugung von Formteilen aus Gläsern und Glaskeramiken, die mit kontinuierlichen Fasern verstärkt sind, ist das Heißpressen, ein diskontinuierlicher Prozeß zur Produktion von Formteilen mit beschränkten Abmessungen. Bei der hier vorgestellten Erfindung werden, wie aus der obigen Erfindungsbezeichnung ersichtlich ist, faserverstärkte Halbzeuge dadurch hergestellt, daß mittels der zur Durchführung des Verfahrens notwendigen erfindungsgemäßen Vorrichtung ein zugeführtes mit Glaspulver imprägniertes Faserbündel in einem als Ziehstein ausgebildeten Maschinenelement zunächst vorverdichtet und danach in einem Preßraum durch das darin ...

DE 35 16920 A1

17.07.88

3516920

Patentansprüche

- ① Verfahren zur Herstellung von faserverstärkten Stangen, Profilen oder dgl. aus anorganischen Gläsern und aus Gläsern, die in eine Glaskeramik überführt werden können, deren Kernzone unidirektional mit kontinuierlichen Fasern verstärkt ist, durch die Anwendung eines kombinierten Durchzieh- und Strangpreßverfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß
- a) das Faserbündel durch einen hohlen Dorn der Umformzone des zu verpressenden Glases zugeführt wird,
 - b) das Faserbündel mit Glas imprägniert ist,
 - c) das zu verpressende Glas und das zwischen die Fasern eingebrachte Glas vor der Umformung durch Erwärmung erweicht wird,
 - d) der für die Formgebung notwendige Preßdruck durch Verschieben des hohlen Preßstempels in Richtung der Matrize erzeugt wird,
 - e) das mit Glas imprägnierte Faserbündel beim Formgebungsverfahren aus dem hohlen Dorn gezogen und durch einen Matrizenkanal gepreßt wird,
 - f) das mit Glas imprägnierte Faserbündel beim Herausziehen aus dem hohlen Dorn in der sich in Zugrichtung verjüngenden Spitze des hohlen Dorns vorverdichtet wird,
 - g) das vorverdichtete, mit Glas imprägnierte Faserbündel nach dem Austreten aus dem hohlen Dorn von dem zu verpressenden Glas unter hohem Druck radial verdichtet wird,
 - h) das hochverdichtete, mit Glas imprägnierte Faserbündel während des Gleitens durch den Matrizenkanal mit einer Schicht aus dem zu verpressenden Glas teilweise oder vollständig umgeben wird, z. B. als doppeltbeschichtetes Band oder ummantelter Stab.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zu verpressende Glas auf eine Temperatur unterhalb der Entglasungstemperatur aufgeheizt wird.
 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine vorzeitige unkontrollierte Keramisierung der erzeugten Stangen, Profile oder dgl. vermieden wird, falls das zu verpressende Glas und/oder das zum Imprägnieren des Faserbündels verwendete Glas ein Keimbildungsmittel enthält und sich vor der Formgebung im glasförmigen Zustand befindet.
 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hergestellten Stangen, Profile oder dgl. beliebige Querschnittsformen mit gegebenenfalls scharfkantigen Querschnittsprofilen aufweisen.
 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Imprägnierung des Faserbündels z. B. in einer Suspension aus siedendem Alkohol und Glaspulver erfolgt.
 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die notwendige Kraft zum Herausziehen des mit Glas imprägnierten Faserbündels aus dem hohlen Dorn in situ durch Reibungskräfte zwischen dem Faserbündel und dem unter dem Preßdruck stehenden zu verpressenden Glas beim Fließen des zu verpressenden Glases im Preßraum und im Matrizenkanal erzeugt wird, oder daß die notwendige Kraft zum Herausziehen des mit Glas imprägnierten Faserbündels aus dem hohlen Dorn von außen, hinter der Matrize, durch eine entsprechende Abzugsvorrichtung in das Faserbündel eingeleitet wird bzw. durch eine Kombination beider Methoden erfolgt.
-
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohling des zu verpressenden Glases verwendet wird, in den in axialer Richtung ein Loch mit beliebigem Innenprofil eingebracht ist.
 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zu verpressende Glas als Pulver, grobe Fritte oder dgl. in den Preßraum gefüllt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Einfüllen des zu verpressenden Glases in den Preßraum und das Pressen selbst unter Vakuum oder Schutzgas erfolgen.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich das Glas zur Imprägnierung des Faserbündels von dem zu verpressenden Glas bezüglich seiner Zusammensetzung unterscheidet.
11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) die Vorrichtung aus einem Behälter (9) und aus einem Rezipienten (1) besteht, der zur Aufnahme des zu verpressenden Glases (8) dient,
 - b) durch einen hohlen Dorn (4) das mit Glas imprägnierte Faserbündel (7) dem Preßraum des Rezipienten (1) zugeführt wird,
 - c) der hohle Dorn (4) in einem hohlen Preßstempel (2) axial geführt wird,
 - d) eine ungewollte axiale Verschiebung des hohlen Dorns (4) relativ zum Rezipienten (1) und/oder der Matrize (3) durch eine Halterung (10) verhindert wird,
 - e) die Spitze (5) und die Auskleidung (6) des hohlen Dorns (4) aus einem Werkstoff bestehen, der von einer Glasschmelze nicht benetzt wird, z. B. Graphit,
 - f) die Spitze (5) des hohlen Dorns (4) in Preßrichtung eine kegelförmige Verjüngung aufweist,
 - g) das mit Glas imprägnierte Faserbündel (7) mit dem zu verpressenden Glas (8) durch den Kanal einer Matrize (3) als Stange, Profil oder dgl. austritt.
12. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Rezipient (1) aufheizbar ist.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter (9) evakuierbar ist.
 14. Vorrichtung nach Anspruch 12 und 14, dadurch gekennzeichnet, daß in den Behälter (9) ein Schutzgas einleitbar ist.
 15. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß in den hohlen Dorn (4) ein Schutzgas einleitbar ist.
 16. Vorrichtung nach Anspruch 12 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß der hohle Dorn (4) evakuierbar ist.
-

- 5 -

17.07.83

3516920

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von faserverstärkten Stangen, Profilen oder dgl. aus anorganischen Gläsern und aus Gläsern, die in eine Glaskeramik überführt werden können, deren Kernzone unidirektional mit kontinuierlichen Fasern verstärkt ist, durch die Anwendung eines kombinierten Strangpreß- und Durchziehverfahrens.

Anmelder: Roeder, Erwin, o. Prof. Dr.-Ing.
6750 Kaiserslautern 31

Semar, Wolfgang, Dipl.-Ing.
6707 Schifferstadt

Erfinder: wie oben angegeben

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von faserverstärkten Stangen, Profilen oder dgl. aus anorganischen Gläsern und aus Gläsern, die in eine Glaskeramik überführt werden können, deren Kernzone unidirektional mit kontinuierlichen Fasern verstärkt ist, durch die Anwendung eines kombinierten Strangpreß- und Durchziehverfahrens.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum kontinuierlichen bzw. quasikontinuierlichen Einbetten von hochfesten und/oder hochmodulen Faserbündeln in eine Glasmatrix zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes, um die mechanischen Eigenschaften gegenüber unverstärktem Glas zu verbessern. Die durch die Anwendung eines kombinierten Durchzieh- und Strangpreßverfahrens gefertigten Halbzeuge, wie Stangen, Profile oder dgl., weisen dabei eine unidirektional mit kontinuierlichen Fasern verstärkte Kernzone auf, die von einem Mantel aus unverstärktem Glas teilweise oder vollständig umschlossen ist. Als Matrix- und Mantelwerkstoff werden sowohl anorganische Gläser verwendet als auch Gläser, die in eine Glaskeramik überführt werden können.

Die Technologie der faserverstärkten Verbundwerkstoffe hat in den beiden letzten Jahrzehnten bei der Entwicklung neuer Werkstoffe für extreme Anforderungen im technischen Einsatz einen breiten Raum eingenommen. Ein Grund dafür liegt in der Möglichkeit, durch entsprechende Kombinationen von Faser- und Matrixmaterialien den Verbundwerkstoff optimal, d. h. beanspruchungsspezifisch, für seine spätere Verwendung auslegen zu können. Insbesondere auf dem Gebiet der Festigkeitssteigerung von

Kunststoffen und Metallen ist das Prinzip der Einbettung hochfester Fasern heute so weit entwickelt, daß bereits zahlreiche Produkte und Bauteile, die von Sportartikeln bis hin zu Hochleistungsbauteilen im Flugzeugbau reichen, industriell aus diesen Werkstoffen gefertigt werden. Die größten Nachteile dieser Verbundwerkstoffe liegen bei einer Kunststoffmatrix in ihrer niedrigen maximalen Gebrauchstemperatur (300°C - 400°C) und bei einer Metallmatrix in ihrem hohen spezifischen Gewicht (meist größer 7 g cm^{-3} , mit Ausnahme von Ti: $4,51 \text{ g cm}^{-3}$).

Die Tendenz moderner technischer Systeme hin zu immer höheren Einsatztemperaturen bei immer längeren Betriebszeiten schränkt deshalb die Anwendung herkömmlicher Faser-Matrix Kombinationen stark ein und treibt die Entwicklung neuartiger voran. Zudem ist wegen der Knappheit und steigenden

Kosten vieler, bisher verwendeter, hochtemperaturfester Metalle das Interesse an metallfreien, faserverstärkten Verbunden mit gleichen Eigenschaften als Ersatzmaterial gewachsen. Der Einsatz von Gläsern, Glaskeramiken und Keramiken als Matrixmaterialien in faserverstärkten Verbundwerkstoffen gewinnt somit zunehmend an Bedeutung.

Als Fasermaterialien werden bisher hauptsächlich Aluminiumoxid (Al_2O_3) - und Kohlenstoff (C)-Fasern eingesetzt, die dem Glasverbund sowohl höhere Zugfestigkeit als auch höhere Schlag- und Biegefestigkeit bei erhöhten Temperaturen verleihen sowie das Thermoschockverhalten verbessern. Nachteil der C-Faser ist eine schädliche Faseroxidation ab $(400 - 450)^\circ\text{C}$, während bei Al_2O_3 -Fasern zwar eine höhere Oxidationsbeständigkeit, jedoch geringere Festigkeits- und Zähigkeitswerte als bei C-Fasern auftreten.

Seit wenigen Jahren stehen reine Siliciumcarbidfasern (SiC) in Form von Endlosfasern als mögliche Verstärkungskomponente von Gläsern und Glaskeramiken zur Verfügung, die in Japan nach einem neu entwickelten Verfahren industriell in gleichbleibender, hoher Güte hergestellt werden.

Erste Anwendungen dieser neuartigen Fasern in Glas- und Keramikverbunden haben erwiesen, daß es in Zukunft möglich sein wird, Verbundwerkstoffe mit hoher Festigkeit, hoher Bruchzähigkeit und hoher Oxidationsbeständigkeit bei gleichzeitig geringem Einsatzgewicht zu fertigen.

Als einziges Herstellungsverfahren von Formteilen aus Gläsern und Glaskeramiken, die mit kontinuierlichen Fasern verstärkt sind, ist im Augenblick lediglich das Heißpressen bekannt. Es gibt daher noch viel Raum zur Entwicklung neuer Verfahren, vor allem im Hinblick auf eine stetige, kontinuierliche Produktion mit dem Ziel des breiten Einsatzes dieser Werkstoffe in der Technik, in erster Linie in Bauteilen, die ausgezeichnete spezifische mechanische Kennwerte bei erhöhten Temperaturen aufweisen müssen. Hierzu gehören Auskleidungen in Gasturbinen und Verbrennungsmotoren, Zündelektroden in Strahltriebwerken, aber auch Nasen von Hochgeschwindigkeitsflugzeugen und Raketen bis hin zu Laserspiegeln, die für eine Stationierung im Weltraum vorgesehen sind.

In der einschlägigen Fachliteratur als auch in den in der BRD und in den USA veröffentlichten Patenten und Offenlegungsschriften wird die eigentliche Herstellung dieser Verbundwerkstoffe in groben Schritten folgendermaßen beschrieben:

- Imprägnieren der Fasern mit Glas durch Eintauchen in ein Gemisch aus Glaspulver, Binder und Lösungsmittel, auch Slurry-Methode genannt. Das Lösungsmittel besteht meist aus einem schnell flüchtigen Alkohol, das organische Bindemittel hat die Aufgabe, für eine gute Haftung des Glaspulvers an den Fasern zu sorgen. Dieser Binder sollte jedoch vor dem eigentlichen Preßvorgang dem imprägnierten Faserbündel wieder entzogen werden. (Je nach Zusammensetzung der Suspension können die von den Fasern aufgenommene Glasmenge und damit die Eigenschaften des Gesamtverbundes beeinflußt werden.)
- Heißpressen der imprägnierten Faserbündel (Prepregs) in einem Temperaturbereich zwischen 1000°C bis 1450°C bei einem Druck von ca. 70 bis 140 bar. (Beim anschließenden Abkühlen bleibt der Preßling bis zu einer Temperatur von ca. 500°C unter Druck, um gegebenenfalls die Ausbildung von Poren durch das Austreiben von in der Glasmatrix gelösten Gasen zu vermeiden).
- Keramisierung von Glaskeramiken, die zwecks der einfacheren Formgebung in den glasartigen Zustand überführt worden sind, mittels eines genau definierten Wärmebehandlungsprozesses.

Die deutsche Patentschrift Nr. 1925009 beschreibt unter Anwendung des oben beschriebenen Heißpreßverfahrens speziell einen mit kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Kohlenstofffasern verstärkten Glasverbundwerkstoff und seine Verwendung. Dabei kann die Oberfläche des Verbundkörpers so beschaffen sein, daß sie keine Kohlenstofffasern aufweist. Als Matrixmaterial kommen Aluminosilikatglas, Borosilikatglas und Glaskeramiken zur Anwendung.

In der deutschen Offenlegungsschrift Nr. DE 3118123 wird die Verstärkung von Borosilicat-, Silikat- und Aluminosilikatgläsern mit kontinuierlichen SiC-Fasern erläutert. Beim Aufbau des Verbundkörpers sind beliebige Faserorientierungen (uni- oder multidirektional) gemäß der späteren Verwendung wählbar.

17.07.85

-8-
9.

3516920

Die deutsche Offenlegungsschrift Nr. DE 3303286 behandelt die Verstärkung von Gläsern, wie Borosilikatglas, hoch SiO_2 -haltigen Gläsern und Aluminosilikatgläsern durch Kurzfasern aus SiC von 1 bis 3 cm Länge in regelloser Anordnung.

Die deutsche Offenlegungsschrift Nr. DE 3303295 ist eine Erweiterung der zuvor genannten Offenlegungsschrift. Als Matrixmaterialien für die mit SiC-kurzfaserverstärkten Keramiken werden Aluminosilikat, Lithium-, Barium-, Magnesium-Aluminosilikat, sowie Kombinationen der einzelnen Komponenten genannt. Die Herstellung des Verbundkörpers erfolgt im glasigen Zustand, mit einer darauf folgenden Wärmebehandlung zur Keramisierung des Matrixwerkstoffes. Um die Bildung der für die Festigkeit des Verbundes schädlichen intermetallischen Verbindung Titansilicid aus TiO_2 und SiC zu vermeiden, sollte allerdings TiO_2 durch andere Keimbildner, wie ZrO_2 , ersetzt oder durch Blei neutralisiert werden.

In dem europäischen Patent Nr. 0095433 werden ein mit reaktions-passivierter SiC-Faser verstärkter Hochtemperatur-Glaskeramikwerkstoff sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung beschrieben. Dazu werden die Zusammensetzungen von Hochtemperatur-Keramiken angegeben, die kein TiO_2 enthalten und gleichzeitig in der Lage sind, bei erhöhten Drücken und Temperaturen eine reaktionshemmende NbC- und/oder TaC-Diffusionssperrschicht auf der Faseroberfläche zu bilden.

Die bei allen Patenten und Offenlegungsschriften angewendete Heißpreß-Methode ist ein typisches Beispiel für ein diskontinuierliches Formgebungsverfahren, wobei sowohl die Gestaltungsmöglichkeit des herzustellenden Produkts als auch dessen Abmessungen aus verfahrenstechnischen Gründen, vor allem im Hinblick auf eine fortlaufende Produktion, äußerst eingeschränkt sind. Gleichzeitig liegt die Zeitdauer für einen einzigen Heißpreßvorgang im Bereich von Stunden. Der hierfür notwendige Energiebedarf ist aufgrund der hohen Formgebungstemperatur erheblich, da sie meist oberhalb der Entglasungstemperatur der Matrix liegt. Bei der Verwendung von Gläsern, die zur Entglasung neigen, besteht darüber hinaus die Gefahr einer vorzeitigen unkontrollierten Keramisierung.

Weitere Nachteile des Heißpressens sind das mühsame und zeitintensive Auffüllen des Preßraums mit entsprechend vorbereiteten imprägnierten Faserbündeln und das Ausrichten der Endlosfaserbündel, um eine optimale

BAD ORIGINAL

Krafteinleitung bzw. Lastaufnahme gemäß der späteren Verwendung zu gewährleisten. Ein Schutz oxidationsgefährdeter Fasern durch glasreiche Außenschichten des Verbundkörpers erfordert zusätzlichen Aufwand.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, durch ein kontinuierliches bzw. quasikontinuierliches Verfahren unidirektional faserverstärkte Halbzeuge wie Stangen, Profile oder dgl. aus anorganischen Gläsern und aus Gläsern, die in eine Glaskeramik überführt werden können, herzustellen, wobei die Länge der Halbzeuge lediglich durch das im Preßraum vorhandene Glasvolumen und die Länge der zugeführten mit Glas imprägnierten Faserbündel eingeschränkt ist.

Die Querschnittsformen der erzeugten Profile sollen sich dabei nach den für die Formgebung verwendeten Werkzeugen richten, z. B. nach der Kontur des Matrizenkanals, durch den das Mantel- und Matrixmaterial und die Fasern gepreßt werden.

Gleichzeitig ist durch die Wahl der Formgebungstemperatur bei der Verarbeitung von Gläsern, die zur Entglasung neigen, bzw. für eine nachträgliche Umwandlung in eine Glaskeramik vorgesehen sind, eine vorzeitige unkontrollierte Keramisierung zu vermeiden.

Die beim Heißpreßverfahren notwendige Sorgfalt bei der Orientierung der Faserstränge untereinander soll durch die entsprechende Zuführung der mit Glas imprägnierten Faserbündel zum Preßraum und die sich anschließende Formgebung entfallen, ohne auf ein Höchstmaß an Parallelität der Filamente untereinander verzichten zu müssen.

Die faserverstärkte Kernzone ist des weiteren, falls erforderlich, in radialer Richtung vollständig von einem dünnen Glasmantel zu umschließen, um den eingebetteten Filamenten einen optimalen Schutz vor aggressiven Medien und/oder Oxidation zu bieten, so daß gegebenenfalls lediglich die Enden der erzeugten Stangen, Profile oder dgl. gegen einen chemischen Angriff zu schützen sind.

Diese Aufgabe wird in verfahrensmäßiger Hinsicht dadurch gelöst, daß

- a) das Faserbündel durch einen hohlen Dorn der Umformzone des zu verpressenden Glases zugeführt wird,
- b) das Faserbündel mit Glas imprägniert ist,

- 10 -
. 11 .

17.07.85

3516920

- c) das zu verpressende Glas und das zwischen die Fasern eingebrachte Glas vor der Umformung durch Erwärmung erweicht wird,
- d) der für die Formgebung notwendige Preßdruck durch Verschieben des hohlen Preßstempels in Richtung der Matrize erzeugt wird,
- e) das mit Glas imprägnierte Faserbündel beim Formgebungsverfahren aus dem hohlen Dorn gezogen und durch einen Matrizenkanal gepreßt wird,
- f) das mit Glas imprägnierte Faserbündel beim Herausziehen auf dem hohlen Dorn in der sich in Zugrichtung verjüngenden Spitze des hohlen Dorns vorverdichtet wird,
- g) das vorverdichtete, mit Glas imprägnierte Faserbündel nach dem Aus-treten aus dem hohlen Dorn von dem zu verpressenden Glas unter hohem Druck radial verdichtet wird,
- h) das hochverdichtete, mit Glas imprägnierte Faserbündel während des Gleitens durch den Matrizenkanal mit einer Schicht aus dem zu verpres-senden Glas teilweise oder vollständig umgeben wird, z. B. als doppelt-beschichtetes Band oder ummantelter Stab.

In vorrichtungsmäßiger Hinsicht lehrt die Erfindung zur Lösung der oben angegebenen Aufgabe ausgehend von einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, daß

- a) die Vorrichtung aus einem Behälter (9) und aus einem Rezipienten (1) besteht, der zur Aufnahme des zu verpressenden Glases (8) dient,
- b) durch einen hohlen Dorn (4) das mit Glas imprägnierte Faserbündel (7) dem Preßraum des Rezipienten (1) zugeführt wird,
- c) der hohle Dorn (4) in einem hohlen Preßstempel (2) axial geführt wird,
- d) eine ungewollte axiale Bewegung des hohlen Dorns (4) relativ zum Rezi-pienten (1) und/oder der Matrize (3) durch eine Halterung (10) verhin-dert wird,

- e) die Spitze (5) und die Auskleidung (6) des hohlen Dorns (4) aus einem Werkstoff bestehen, der von einer Glasschmelze nicht benetzt wird, z. B. Graphit,
- f) die Spitze (5) des hohlen Dorns (4) in Preßrichtung eine kegelförmige Verjüngung aufweist,
- g) das mit Glas imprägnierte Faserbündel (7) mit dem zu verpressenden Glas (8) durch den Kanal einer Matrize (3) als Stange, Profil oder dgl. austritt.

Der Vorgang des Einbettens der Fasern nach dem beschriebenen Verfahren erfolgt gegenüber konventionellen Formgebungsverfahren, z. B. Heißpressen, bei einer vergleichsweise niedrig liegenden Verarbeitungstemperatur. Durch die damit einhergehende höhere Zähigkeit der zu verpressenden Glasschmelze ist die Wirkung der kantenverrundenden Oberflächenspannung weitgehend unterbunden, so daß die Konturen der durch dieses Verfahren hergestellten Halbzeuge beliebig insbesondere scharfkantig profiliert sein können.

Erläuternd hierzu ist zu bemerken, daß Glas bei der Erhitzung, z. B. von Raumtemperatur ausgehend, folgende Viskositätsstufen durchläuft:

Oberer Kühlpunkt (Annealing Point)	$\eta = 10^{13}$ dPas
Erweichungspunkt (Softening Point)	$\eta = 10^{7,65}$ dPas
Unterer Entglasungspunkt etwa	$\eta = 10^6$ dPas
Verarbeitungspunkt (Working Point)	$\eta = 10^4$ dPas

Zu diesen Viskositätspunkten gehört je nach Glaszusammensetzung eine bestimmte Temperatur. Die normale Verarbeitungstemperatur ($\eta = 10^4$ dPas) liegt über der Entglasungstemperatur. Dies bedeutet, daß viele Gläser bei der Verarbeitung bereits beginnen zu entglasen, d. h. zu kristallisieren. Bei der Formgebung nach dem erfindungsmäßigen Verfahren und der damit verbundenen Vorrichtung genügt eine Erhitzung auf eine Temperatur unterhalb der Entglasungstemperatur. Werden daher zum Imprägnieren der Faserbündel und als zu verpressendes Material Gläser verwendet, die zum Entglasen neigen, oder sollen Gläser verarbeitet werden, die ein Keimbildungsmittel enthalten und nach dem Formen in eine Glaskeramik überführt werden können, so ist eine vorzeitige unkontrollierte Keramisierung unterbunden.

Das Imprägnieren des Faserbündels kann entweder nach einem Suspensionsverfahren erfolgen, das ausführlich in dem 1972 in Großbritannien erteilten Patent Nr. 1279252 beschrieben ist, oder nach der Sol-Gel-Methode (deutsche Patentschrift Nr. 1941191; Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, Jahrgang 55/1978, Heft 5, Seiten 265 - 268), bei der das Faserbündel in eine Lösung aus Metallalkoholaten getaucht wird. Ein Infiltrieren der Faserbündel durch flüssiges Glas ist aufgrund der selbst bei hohen Temperaturen noch relativ zähflüssigen Schmelze ausgeschlossen.

Erfindungsgemäß wird das Faserbündel z.B. in einer Suspension aus siedendem Alkohol und Glaspulver imprägniert. Das Sieden des Alkohols führt infolge der sich bildenden Dampfblasen zu einer Durchwirbelung und Vermengung der beiden Substanzen, wodurch sich das Glaspulver gleichmäßig in der Flüssigkeit verteilt. Führt man ein Faserbündel, bei dem zuvor die Schlichte entfernt wurde, durch diese Suspension, wird es von ihr durchtränkt bzw. infiltriert. Nach dem Verdunsten des Alkohols haftet das Glaspulver im Faserbündel und kann bei vorsichtiger Handhabung durch den hohlen Dorn dem Preßraum zugeführt werden.

Ein gewisser Nachteil der Suspensions-Technik ist der, daß die mit Glaspulver imprägnierten Faserbündel ein relativ großes Volumen einnehmen, das ohne weiteres das zehnfache des späteren Verbundwerkstoffs einnehmen kann. Es ist daher, um die Handhabung zu erleichtern, unumgänglich, das imprägnierte Faserbündel vor dem eigentlichen Formgebungsverfahren weitgehend zu verdichten. Dies kann, z.B. bei Heißpressen, während der Aufheizphase durch kaltes Vorverdichten geschehen.

Um die Verdichtung und die Formgebung möglichst in einem Arbeitsgang stattfinden zu lassen, wird erfindungsgemäß die Kraft, die zum Herausziehen des mit Glaspulver imprägnierten Faserbündels aus dem hohlen Dorn benötigt wird, durch Reibungskräfte zwischen dem Faserbündel und dem unter dem Preßdruck stehenden zu verpressenden Glas beim Fließen im Preßraum und im Matrizenkanal erzeugt. Die Länge des Matrizenkanals muß dabei so bemessen sein, daß die hierfür notwendige Kontaktfläche zwischen dem Faserbündel und der Glasschmelze vorhanden ist. Ist die Länge des Matrizenkanals zu kurz, so fließt die Glasschmelze über den mit Fasern verstärkten Kern hinweg, ohne ihn optimal mitzuziehen. Ähnliche Verhältnisse liegen vor, wenn die Preßtemperatur zu hoch gewählt wird. Hohe Temperaturen erleichtern zwar aufgrund der

geringeren Viskosität des Glases das Fließen des Glaspulvers zwischen den Filamenten und führen damit zu einem besseren Kontakt zwischen Faser und Matrix, gleichzeitig verringern sich jedoch die Reibungskräfte zwischen dem Kern und dem Mantel.

Alternativ zur oben beschriebenen Methode besteht die Möglichkeit, entweder die benötigte Zugkraft von außen durch ein Werkzeug direkt in das Faserbündel einzuleiten, oder die Zugkraft zunächst in situ zu erzeugen, um dann hinter der Matrice den austretenden Strang mit einem Werkzeug zu greifen. Beide Vorgehensweisen führen zu einer konstanten Strangaustrittsgeschwindigkeit, unabhängig von einer etwas ungleichförmigen Verteilung des Glaspulvers im Faserbündel. Die zum Herausziehen des Faserbündels notwendige Kraft kann dabei natürlich wesentlich durch die geometrische Gestaltung der Spitze des hohlen Dorns beeinflußt werden, z.B. durch den Ziehöffnungswinkel oder dem Öffnungsquerschnitt der Spitze des hohlen Dorns.

Abgesehen von der speziellen Formgebung der äußeren Kontur der hergestellten faserverstärkten Halbzeuge durch die Gestaltung des Matrizenkanals kann durch eine Variation der Geometrie des hohlen Dorns und damit der Zuführung des imprägnierten Faserbündels, die faserverstärkte Kernzone der Querschnittsform des herzustellenden Halbzeugs angepaßt werden, so daß auch flache, bandförmige Verstärkungen möglich sind. Ist die Breite des Kerns ein Vielfaches der Höhe, empfiehlt es sich unter Umständen von einer kreisförmigen Querschnittsform des hohlen Dorns abzuweichen, was jedoch einen Rohling des zu verpressenden Glases erfordert, der ein entsprechendes Durchgangsloch aufweist. Durch diese Aussparung wird der hohle Dorn bis kurz vor den Matrizenkanal geführt, wobei das Faserbündel bis in bzw. durch den Matrizenkanal reicht. Für das Einbringen des Loches sind, falls es von einem kreisförmigen Querschnitt abweicht und damit nicht mittels eines Kronenhohlbohrers gebohrt werden kann, entweder aufwendige Schleifarbeiten notwendig, oder man wendet dafür ein geeignetes Lochverfahren an.

Um die mit zusätzlichem Aufwand verbundene Bearbeitung eines Glasrohlings zu vermeiden, kann das zu verpressende Glas auch als Pulver, grobe Fritte oder dgl. in den Preßraum eingefüllt werden. Da jedoch beim anschließenden Aufheizen eine große Anzahl von Luftblasen von dem erweichenden Glaspulver eingeschlossen werden, was zu einem porösen Mantel führt, ist es ratsam, das Einfüllen des zu verpressenden Glases unter Vakuum vorzunehmen, bzw.

nach dem Einfüllen des zu verpressenden Glaspulvers den Preßraum selbst, oder den die Vorrichtung umschließenden Behälter, zu evakuieren. Dieser Zustand ist auch während des anschließenden Preßvorgangs beizubehalten. Durch diese Maßnahme ist bei erhöhter Temperatur eine Oxidation oder ein Abbrand gefährdeter Teile, wie der Auskleidung des hohlen Dorns, die z.B. aus Graphit bestehen kann, aber auch nicht oxidationsbeständiger Fasern, ausgeschlossen.

Da das Imprägnieren des Faserbündels mit Glas und das Einfüllen des zu verpressenden Glases in den Preßraum zwei vollkommen getrennte Vorgänge sind, ist es ohne weiteres möglich, hierfür zwei Werkstoffe zu wählen, die sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Einschränkend ist lediglich zu bemerken, daß natürlich beide Materialien bei der Formgebung fließfähig sein müssen. Gegenüber dem zu verpressenden Glas ist in diesem Zusammenhang für das zum Imprägnieren der Fasern verwendete Glas eine niedrigere Erweichungstemperatur von Vorteil, woraus sich eine verbesserte Fließfähigkeit zwischen den Fasern und eine damit einhergehende geringere Zugkraft ergeben.

Das Aufheizen des Rezipienten (1) auf die Formgebungstemperatur, und damit verbunden das Aufheizen des zu verpressenden Glases (8) und des mit Glaspulver imprägnierten Faserbündels (7), kann sowohl durch eine Widerstandsheizung als auch durch eine hochfrequente Induktionsspule geschehen, wobei die Aufrechterhaltung eines Vakuums während der Aufheizphase nicht unbedingt erforderlich ist, wenn ein gelochter Rohling als zu verpressendes Glas (8) verwendet wird. Es besteht vielmehr die Möglichkeit, zur Vermeidung von Oxidation bzw. Verbrennung in den Behälter (9) ein Schutzgas, z.B. Argon, einzuleiten. Will man auf einen Behälter (9) wegen der Unzugänglichkeit der übrigen Teile der Vorrichtung ganz verzichten, kann auch lediglich der hohle Dorn (4) mit Schutzgas gespült werden. Das Inertgas tritt dabei aus der Spitze (5) des hohlen Dorns (4) aus und schützt damit gleichfalls das Innere des Rezipienten (1) weitgehend vor einer Oxidation, unter anderem das aus der Spitze (5) des hohlen Dorns (4) herausragende Faserbündel (7). Mit dem Erreichen der Formgebungstemperatur und nach dem Verschieben des hohlen Preßstempels (2) in Richtung der Matrize (3) beginnt das Formgebungsverfahren. Die Spitze (5) des hohlen Dorns (4) wird dabei von dem zu verpressenden Glas (8), das den Preßraum vollständig ausfüllt, gasdicht umschlossen, wodurch ein Durchströmen mit Schutzgas unterbunden ist. Nun kann

jedoch, um die faserverstärkte Kernzone des herzustellenden Verbundkörpers möglichst porenfrei zu erhalten, mit Hilfe einer Vakuumpumpe das Innere des hohlen Dorns (4) evakuiert werden.

Die durch die Erfindung erreichbaren Vorteile sind darin zu sehen, daß zum ersten Mal ein Verfahren und eine Vorrichtung zum kontinuierlichen bzw. quasikontinuierlichen Einbetten von hochfesten und/oder hochmodulen Faserbündeln in eine Glasmatrix zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes zur Verfügung steht. Die gefertigten Halbzeuge weisen dabei eine unidirektional mit kontinuierlichen Fasern verstärkte Kernzone auf, die von einer Mantelzone aus unverstärktem Glas teilweise oder vollständig umschlossen ist. Als Matrix- und Mantelwerkstoff werden sowohl anorganische Gläser verwendet als auch Gläser, die in eine Glaskeramik überführt werden können. Die Länge der erzeugten Verbundkörper ist lediglich durch das im Preßraum vorhandene zu verpressende Glas und die Länge des mit Glaspulver imprägnierten Faserbündels eingeschränkt.

Das Faserbündel wird durch den Aufbau und die Wirkungsweise der Erfindung optimal zur Längsachse der Halbzeuge orientiert, wobei die Filamente untereinander ebenfalls ein Höchstmaß an Ausrichtung erfahren. Um die eingebetteten Fasern vor aggressiven Medien als auch, falls erforderlich, vor einem Abbrand zu schützen, müssen lediglich an den Profilenden zusätzliche Maßnahmen getroffen werden, wenn die unverstärkte Mantelzone die faserverstärkte Kernzone vollständig umschließt.

Selbstverständlich sind die faserverstärkten Halbzeuge nicht an die ihnen durch das Formgebungsverfahren aufgeprägte gerade Stangen- oder Profilform gebunden. Sie können vielmehr vor dem eventuell vorgesehenen Überführen in eine Glaskeramik durch Erhitzen abermals erweicht werden, wobei die Verbundkörper eine eingeschränkte Formbarkeit wiedererlangen. So sind die Herstellung von Gefäßauskleidungen oder die Umwicklung von Behältern denkbar. Durch geeignete Auswahl der Verbundkomponenten können eine erhöhte Oxidationsbeständigkeit und Thermoschockunempfindlichkeit, aber auch höhere Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften erzielt werden.

Weiterhin besteht die Möglichkeit für das zum Imprägnieren der Fasern verwendete Glas und das zu verpressende Glas unterschiedliche Materialien zu wählen, so daß nach einem geeigneten Wärmebehandlungsverfahren eine kera-

misierter faserverstärkter Kernzone denkbar ist, die von einer Mantelzone umgeben ist, die sich nach wie vor im glasförmigen Zustand befindet.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die gegenüber konventionellen Formgebungsverfahren, z.B. Heißpressen, vergleichsweise niedrig liegende Verarbeitungstemperaturen und der damit einhergehenden höheren Zähigkeit der Glas- schmelze die Wirkung der kantenverrundenden Oberflächenspannungen weitgehend unterbunden ist, so daß die Konturen der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Halbzeuge beliebig insbesondere scharfkantig profiliert sein können. Gleichzeitig wird bei der Verarbeitung von Gläsern, die zur Entglasung neigen, bzw. für eine nachträgliche Umwandlung in eine Glaskeramik vorgesehen sind, eine vorzeitige Keramisierung vermieden.

Ein Ausführungsbeispiel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der zugehörigen Vorrichtung ist in Fig. 1 dargestellt und wird im folgenden näher beschrieben.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zwar jedes anorganische Glas benutzt werden, jedoch hat sich Duran (Schott Glaswerke, Mainz) als besonders geeignet erwiesen. Duran wird der Gruppe der Borosilikatgläser zugeordnet. Der Hersteller gibt die chemische Zusammensetzung (Hauptbestandteile in Gewichtsprozent) dieses Glases wie folgt an: 81 % SiO_2 , 13 % B_2O_3 , 4 % $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$, 2 % Al_2O_3 . Herausragende Eigenschaften von Duran sind: hohe Einsatztemperatur, gute Temperaturwechselbeständigkeit, hohe chemische Resistenz, hohe Verschleißfestigkeit und kleine Wärmedehnung. Aus diesen Gründen kann Duran, mit dem auch das Borosilikatglas Pyrex des amerikanischen Herstellers Corning Glass Works in Zusammensetzung und Eigenschaften weitgehend übereinstimmt, ein weites Anwendungsspektrum erfüllen (z.B. Einsatz im Labor und der chemischen Großtechnik, Rohrleitungen, Reaktionsgefäße usw.). Bei der Herstellung faserverstärkter Glasverbunde hat sich Duran (bzw. Pyrex) als Matrixmaterial ausgezeichnet bewährt. Ausschlaggebend dafür ist, daß Duran mit $\alpha = 3,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ einen der niedrigsten Ausdehnungskoeffizienten aller großtechnisch hergestellten Gläser besitzt. Vor allem im Hinblick auf die physikalische Verträglichkeit der Verbundkomponenten kann Duran besser als andere Gläser dem Ausdehnungsverhalten der Fasermaterialien angeglichen werden. So können die thermischen Spannungen im Verbundkörper, die durch die unterschiedlichen Ausdehnungsverhalten von Faser und Matrix bei thermischer Belastung entstehen, am besten noch mit

- 17 -
- 18 -

17.07.73

3516920

Duran begrenzt werden. Weitere physikalische Eigenschaften sind: Transformationstemperatur = 530°C , Erweichungstemperatur = 815°C und Verarbeitungstemperatur = 1265°C , Dichte = $2,23\text{ g/cm}^3$.

Obgleich jede Faser mit den entsprechenden Eigenschaften sich für das erfindungsgemäße Verfahren und der zugehörigen Vorrichtung eignet, wurden bisher Fasern aus reinem SiC bevorzugt verwendet. Es handelt sich hierbei um die kontinuierliche Faser Nicalon der japanischen Firma Nippon Carbon Co. Ltd.. Während des bei den meisten Kohlenstoffasertypen bereits die Temperaturen oberhalb 450°C zu einer schädlichen Oxidation in Normalatmosphäre kommt, sind SiC-Fasern bis 1200°C beständig. Diese Eigenschaft macht sie für die Herstellung faserverstärkter Gläser und Glaskeramiken interessant, die als Konstruktionswerkstoff um oder oberhalb 1000°C zum Einsatz kommen sollen. Die gute chemische Beständigkeit und der geringe Ausdehnungskoeffizient ($\alpha = 3,1 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) lassen auf eine ausgezeichnete chemische und physikalische Verträglichkeit mit Duran als Matrixwerkstoff schließen. Weitere kennzeichnende Eigenschaften, die vom Hersteller angegeben werden, sind: Faserdurchmesser ($10 \div 15$) μm , Dichte $2,55\text{ g/cm}^3$, Zugfestigkeit ($2450 \div 2940$) N/mm^2 ; E-Modul ($176 \div 196$) $\cdot 10^3\text{ N/mm}^2$.

Im Anlieferungszustand sind die Fasern als Endlosfaserstrang, bestehend aus 500 Einzelfasern auf Rollen aus Karton aufgewickelt und zum Schutz und zur besseren Handhabung mit einer Schlichte versehen. Da sich die Schlichte bei der Fasereinbettung im Glas negativ auf die Güte des Verbunds auswirkt, sie ~~behindert das Eindringen des Glaspulvers zwischen die Filamente, muß sie~~ durch Eintauchen in ein Lösungsmittel entfernt oder mittels einer Bunsenbrennerflamme abgebrannt werden. Bei einer Temperatur von ca. 600°C lösen sich die Einzelfilamente voneinander. Die so vorbereiteten Fasern werden nun auf eine geeignete Länge zugeschnitten und zu einem Faserbündel, das aus einer größeren Anzahl von Fasersträngen besteht, zusammengefaßt.

Zum Imprägnieren des Faserbündels mit Glas hat sich bisher als einfachste und wirtschaftlichste Methode die Suspension (Slurry-) Technik durchgesetzt. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine modifizierte Form dieser Methode gewählt, wobei trotz dieser Vereinfachung eine gute Infiltration des Faserbündels mit Glaspulver gewährleistet ist.

Die Suspension besteht aus Duranglaspulver mit der Korngrößenverteilung

K4 (99 % < 40 μ m, 50 % < 8 μ m) und Isopropylalkohol als Lösungsmittel. Auf ein Bindemittel wurde verzichtet. Zur Durchmischung der Suspension wird diese in einem Behälter auf die Siedetemperatur des Alkohols erhitzt, so daß Dampfblasen vom Boden des Gefäßes aufsteigen und das Glaspulver gleichmäßig verteilen.

Um beispielsweise ein Faserbündel, das aus 15.000 Einzelfasern besteht, mit ca. 50 Vol. % Glaspulver zu imprägnieren, wird das Faserbündel etwa 45 Sekunden in eine kochende Suspension getaucht, in der sich 13 Gew. % Glaspulver befinden. Die Zusammensetzung der Suspension kann natürlich je nach gewünschtem Faservolumenanteil der Verbunde und der Verweilzeit der Faserbündel in der Suspension variiert werden.

Das getränkte Faserbündel wird nach dem Verdampfen des Lösungsmittels, das mittels einer Wärmequelle gefördert werden kann, in den entsprechend vorbereiteten hohlen Dorn (4) eingezogen. Bei vorsichtiger Handhabung des imprägnierten Faserbündels (7) ist der Verlust an Glaspulver äußerst gering. Das durch die Spitze (5) des hohlen Dorns (4) reichende Ende des Faserbündels sollte dabei kein oder nur wenig Glaspulver enthalten, da das vollständig mit Glaspulver imprägnierte Faserbündel (7) soviel Raum beansprucht, daß es erst beim Erweichen des Glaspulvers nach dem Erreichen der Verarbeitungstemperatur und einer sich anschließenden Zugdruckumformung durch die Spitze (5) des hohlen Dorns (4) paßt, was somit gleichzeitig ein Eindringen des zu verpressenden Glases (8) in den hohlen Dorn (4) verhindert.

Wird nun der hohle Dorn (4), in den das imprägnierte Faserbündel (7) eingezogen ist, dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfen, unter der Anwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung, so besteht z.B. die Möglichkeit, einen Stab mit kreisförmigem Querschnitt herzustellen, der konzentrisch mit einer faserverstärkten kreisförmigen Kernzone versehen ist.

Dazu wird in den Rezipienten (9) das zu verpressende Glas (8) eingelegt, welches aus einem zylindrischen Rohling besteht, in den mittels eines Diamant - Kronenhohlbohrers konzentrisch über seine gesamte Länge ein durchgehendes Loch gebohrt wurde, das etwas größer gewählt wird als der Außendurchmesser des hohlen Dorns (4). Der hohle Dorn (4), in den das imprägnierte Faserbündel (7) eingezogen ist, wird nun, axial geführt vom Preßstempel (2), durch die Bohrung des Glasrohlings mit seiner Spitze (5) bis

kurz vor die Matrize (3) gebracht, die in Preßrichtung den Abschluß des Preßraums bildet.

Eine ungewollte axiale Bewegung des hohlen Dorns (4), dessen Spitze (5) und Auskleidung (6) aus Graphit bestehen, wird durch eine Halterung (10), die an dem hohlen Dorn (4) entweder unlösbar oder lösbar befestigt ist, mit dem Rezipienten (1) fest verbunden, was durch eine Verschraubung, eine Klemmung oder dgl. möglich ist.

Während nun eine Widerstandsheizung den Rezipienten (1) auf die Verarbeitungstemperatur aufheizt, strömt in das Innere des hohlen Dorns (4) ein Schutzgas, das an der Spitze (5) des hohlen Dorns (4) austritt und somit auch in den Preßraum des Rezipienten (1) gelangt.

Nach dem Erreichen der Verarbeitungstemperatur kann der zum Formgebungsverfahren notwendige Preßdruck durch Verschieben des hohlen Preßstempels (2) in Richtung der Matrize (3) erzeugt werden. Durch den eingeleiteten Preßdruck wird der bis in die Matrize (3) hineinragende Faserstrang (7) von dem zu verpressenden Glas (8) fest umschlossen, hochverdichtet und mit diesem durch den Kanal der Matrize (3) gepreßt.

Eine mittels der erfindungsgemäßen Vorrichtung unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Probe hatte z.B. einen Außendurchmesser von ca. 4 mm und eine verstärkte Kernzone von ungefähr 2,5 mm Durchmesser. Der Preßdruck betrug 300 bar und die Verarbeitungstemperatur 796⁰ C.

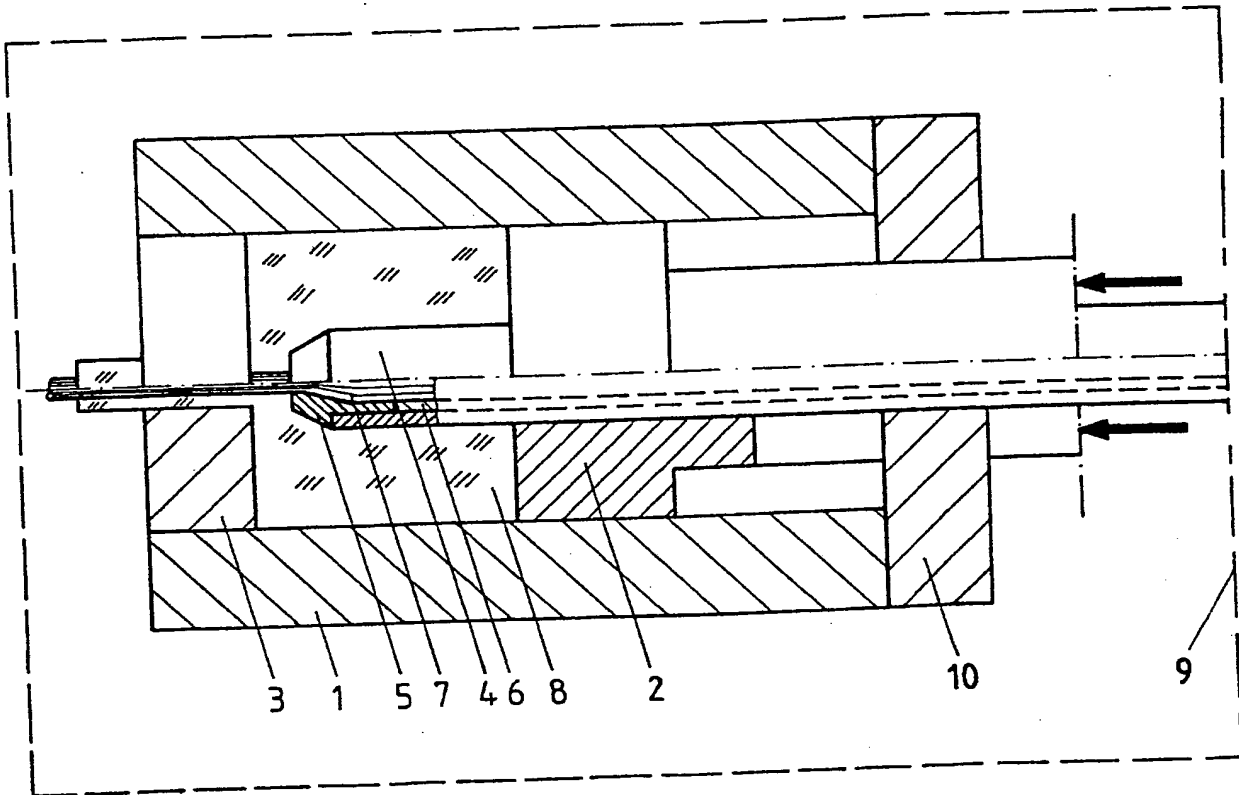


Fig. 1

ORIGINAL
NO MARGINALIA

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)